

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116611

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08F 2/50
C08F 4/00
G03F 7/027
// C08F 20/10
C08F290/00
C09D 4/00
C09D 5/00
C09J 4/00

(21)Application number : 09-294894

(71)Applicant : TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : KIMURA YOSHIO
HAGIWARA TOSHIO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable composition capable of polymerizing coating materials, inks, photoresist adhesives, etc., in a short time irradiation of light from visible light to near infrared region in high sensitivity by containing an organic boron compound as photo radical initiator, an organic cationic pigment compound as pigment, a photo acid generator and an organic pigments a photosensitizer.

SOLUTION: This photopolymerizable composition consists of monomers and/or oligomers having at least one polymerizable functional group having ethylenic unsaturated bond, an organic cationic pigment compound having absorption is visible or infrared region, a photo acid generator, an organic azo-bis compound as photo radical initiator and one or more kinds of organic pigments selected from azo pigments, anthraquinone pigments, isoindolinone pigments, indigo pigments, quinacridone pigments, diazazine pigments, phthalone pigments, perylene pigments, methine pigments, azomethine pigments as photo sensitizers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116611

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

| | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
| C 0 8 F 2/50 | | C 0 8 F 2/50 | |
| 4/00 | | 4/00 | |
| G 0 3 F 7/027 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/027 | 5 0 1 |
| // C 0 8 F 20/10 | | C 0 8 F 20/10 | |
| 290/00 | | 290/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 19 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平9-294894 | (71)出願人 | 390016012 徳山石油化学株式会社 山口県新南陽市開成町4980番地 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)10月13日 | (72)発明者 | 木村 義生 山口県新南陽市開成町4980番地徳山石油化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 萩原 敏男 山口県新南陽市開成町4980番地徳山石油化学株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 菊地 精一 |

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 光ラジカル開始剤としては有機ホウ素化合物、色素としては有機カチオン性色素化合物、光酸発生剤、光増感剤として有機顔料を含み、塗料、インク、フォトレジスト接着剤などを可視から近赤外領域の光を短時間照射することにより高感度に重合することができる光重合性組成物を提供することにある。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマーと可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と光酸発生剤と光ラジカル開始剤として有機アゾビス化合物および光増感剤としてアゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも1つの有機顔料からなる光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) ~ (E) 成分により構成される光重合性組成物。

(A) エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマー

(B) 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物

(C) 有機ホウ素化合物

(D) 光酸発生剤

(E) アゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも 1 つの有機顔料

【請求項 2】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーが分子中に少なくともアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物である請求項 1 記載の光重合性組成物。

【請求項 3】 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物がポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物、トリフェニルメタン系色素化合物である請求項 1 または 2 記載の光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性組成物に関するものであり、更に詳しくは、可視から近赤外の領域の光で酸素存在下においても高感度に重合しうる新規な光重合性組成物であって、接着剤、充填剤、封止剤（シーラ剤、モール剤）、樹脂塗料、塗膜剤、インク、フォトレジスト、刷版材などに利用可能な光重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機カチオン性色素-有機ホウ素化合物からなる重合開始剤を用いた光重合性組成物が開示されている（特開昭 64-13142 号公報）。この重合開始剤を用いた場合、多官能（官能基数 2 以上）のアクリレート系モノマーまたはオリゴマーの重合は容易に起こることが示されている。また、可視光から近赤外領域の光を用いるので紫外光に比べ、安全で安価な光源で重合物を得ることができる利点がある。しかし、モノマーが単官能である場合はゲル化程度で重合が抑制されたり、また多官能のモノマーあるいはオリゴマーを用いた場合でも大気下などの酸素存在下では重合が十分に進まず、塗膜の場合には表面に重合しない部分が残る、タックが生じるなどの問題があった。これらの問題点を解決するために本出願人は先に増感剤として光酸発生剤を添加する方法を提案した（特開平 7-53614 号公報）。しかし、光酸発生剤を添加した組成物であっても光ラジカル開始剤の添加量が少ないと、また照射する光量が少な

いと長時間の光照射が必要となり更に高感度な光重合開始剤系が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するものであり酸素存在下でも、可視から近赤外領域の光を照射することにより高感度に重合する光重合性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明者は鋭意研究の結果、特定の有機顔料が存在すると有機カチオン性色素化合物と光酸発生剤が共存する場合より可視から近赤外領域の光に対して著しく光増感作用を示し、大気下においてもエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーを高感度に重合することを見だし本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記の (A) ~ (E) 成分により構成される光重合性組成物である。

(A) エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマー

(B) 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物

(C) 有機ホウ素化合物

(D) 光酸発生剤

(E) アゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも 1 つの有機顔料

【0005】

【発明の実施の形態】本組成物は、基本的にエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有する化合物と可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と光ラジカル開始剤である有機ホウ素化合物と光酸発生剤と光増感剤として特定の有機顔料を成分として含んでいる。本組成物は、可視光または近赤外線領域の光によって重合するので、例えば紫外線吸収剤を含む組成物であっても、これらの紫外線吸収剤に阻害されることなく容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。また、有機顔料と有機カチオン性色素が共存していることにより光増感効果が得られ、有機カチオン性色素が光反応と共に消色あるいは淡色した後も有機顔料を介して光を継続的に効率よく吸収でき、有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、また光酸発生剤を効率良く分解してカルボン酸に変換することにより有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。

【0006】以下、本発明の組成物を詳しく説明する。本発明に用いることのできるエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有する化合物は、基本

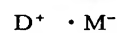
的にはラジカル重合できる化合物であればいずれのものも使用できるが、分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0007】本発明に好適に用いることのできる分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物の例としては、モノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、アクリロイルモルホリン、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、イソオソクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノメチルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノメチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ノニルフェノキシエチルメタクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレート、グリンジルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、トリエチレングリコールジアクリ

レート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。

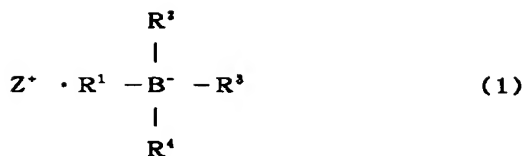
【0008】またオリゴマーとして、エポキシオリゴマー〔商品名：UE8200（大日本インキ化学社製）、SP-1529X、SP-1509X（昭和高分分子社製）、YPB-40AM40（東都化成社製）、NKエステルA-BPE-4、NKエステルBPE-200、NKエステルBPE-500、NKエステルBPE-1300（新中村化学社製）、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3000A（共栄社油脂化学社製）〕、ウレタンオリゴマー〔U-4HA、U-6HA、U-324A、U-200AX、U-340AX、UA-311（新中村化学社製）、UN-9000PEP、UN-5200、UN-9200A（根上工業社製）〕などを挙げることができる。

【0009】本組成物に用いることのできる可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物は、一般式



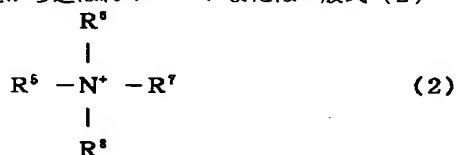
（ D^+ はカチオン性色素を示し、 M^- は有機または無機のアニオンを示す）で表わされるもので、代表的なものはポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物またはトリフェニルメタン系色素化合物である。本組成物にはこれらの群から適宜選択したものを、単独でも、または2種類以上を組み合わせても用いることができる。本発明の目的に使用し得る前記の有機カチオン性色素の例は、例えば大河原編「色素ハンドブック」、講談社、345～417頁などに記載されている。本発明の目的に特に好適な有機カチオン性色素の例を、その最大吸収波長（ λ_{\max} ）と共に表1に挙げる。ただし、本発明がこれらの色素に限定されるものではないというまでもない。

【0010】本発明に用いることのできる有機ホウ素化合物は次の一般式（1）で表わされるものである。



〔式中、 B^- はホウ素イオン、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれ*

*る基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また 2 個以上が結合して環状構造を形成してもよく、 Z^+ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは一般式 (2)



〔式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また 2 個以上が結合して環状構造を形成してもよい〕で表されるアンモニウムイオンである]

【0011】上記一般式 (1) の例としては、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム

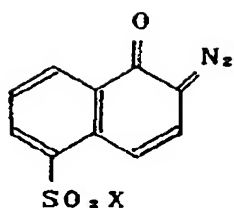
n-ブチルトリトリルホウ素、テトラエチルアンモニウム テトラ n-ブチルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、トリエチル水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ

素、トリエチル水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラ水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラ水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラ水素アンモニウム テトラフェニルホウ素、テトラ n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラ n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラ n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラ n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリトリルホウ素、ナトリウム テトラフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリトリルホウ素、カリウム テトラフェニルホウ素などを挙げることができる。

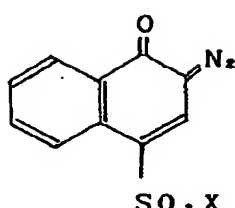
【0012】本組成物に用いることのできる光酸発生剤は、光化学反応により不活性ガスを発生し、系中の水分によってカルボン酸に変化する化合物である。本発明の目的に使用し得る前記の光酸発生剤の例は、例えばフォトポリマー懇話会編「感光材料リストブック」、ぶんしん出版、13~16 頁、フォトポリマー懇話会編「フォトポリマーハンドブック」工業調査会、56~61 頁、などに記載されている。その代表例を以下の一般式 (3) に示す。

【化 1】

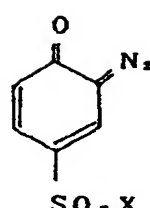
(イ)



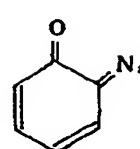
(ロ)



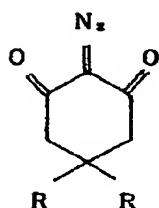
(ハ)



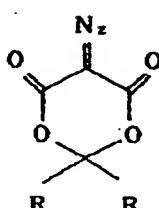
(ニ)



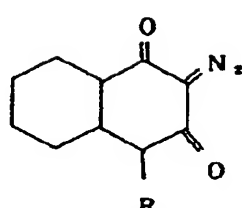
(ホ)



(ヘ)



(ト)



... 一般式(3)

[式中、Xはハロゲンアニオン、酸素酸塩、 NR_2^- 、 M^+O^- あるいは RO^- であり、Mはアルカリ金属ないしアルカリ土類金属、Rは水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロサイクリック基、または少なくとも1個のオルトキノンジアド基を有するアリール基ないしアラルキル基あるいは、一般式(3)のオルトキノンジアド残基を複数有する化合物を表わす。]

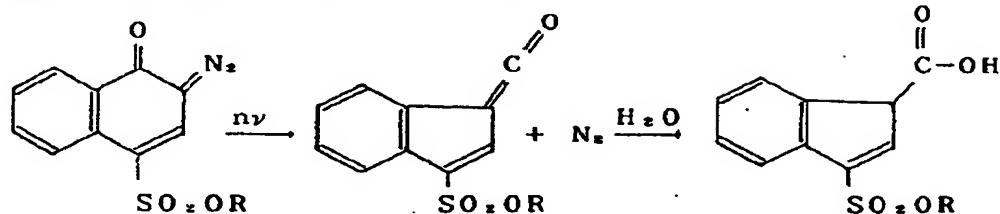
【0013】上記一般式(3)の具体的な化合物の例としては、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸メチル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エチル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸ヘキシル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸ラウリル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸フェニル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸2-メチルフェニル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸4-メチルフェニル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸カリウム、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸メチル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エチル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸カプリル、1, 2-ナフト

キノン-2-ジアジド-5-スルホン酸セチル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸フェニル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸2-メチルフェニル、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸4-メチルフェニル、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸メチル、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エチル、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸カプリル、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸デシル、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド、またエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールと1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4 (または-5) -スルホン酸クロリドとの縮合物、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノンなどの芳香族ヒドロキシ基と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4 (または-5) -スルホン酸クロリドとの縮合物、フェノール樹脂、アルキル置換フェノール樹脂と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4 (または-5) -スルホン酸クロリドとの縮合物等を挙げることができる。

【0014】光酸発生剤は上記したように光化学反応によりカルボン酸を発生するものであるが、その反応を

1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸
エステルを例にとり下記一般式(4)に示す。

*【化2】



... 一般式(4)

本発明に用いることのできる有機顔料はアゾ顔料、アントラキノ顔料、インソンドリノ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料である。これらの中ではジオキサジン顔料が特に好ましい。それぞれの代表的な顔料の例を表2に挙げる。ただし、本発明がこれらの顔料に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0015】本発明の光重合性組成物において、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物と可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と有機ホウ素化合物と光酸発生剤と有機顔料との配合割合は、特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーを100重量部とすると可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物が0.005~5重量部の範囲内、さらに好ましくは0.05~3重量部の範囲内、有機ホウ素化合物が0.01~10重量部の範囲内、さらに好ましくは0.2~5重量部の範囲内とすることが好ましく、光酸発生剤が0.005~5重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲内、そして有機顔料が0.0001~1重量部の範囲内、さらに好ましくは0.005~0.5重量部の範囲内で添加するのが適当である。このように上記した有機顔料は少量であっても光重合の作用効果は非常に大きい。

【0016】有機カチオン性色素化合物及び光ラジカル開始剤である有機ホウ素化合物が前記の範囲より少ないと、光活性が不十分(ラジカル発生量が不十分)となり硬化不足になったり硬化時間が長くなって不都合である。また、前記の範囲を越えて配合しても接着力、塗膜強度、印字安定性はあまり向上せず、コストが嵩む要因となる。一般的にラジカル開始剤を多く添加するとラジカル同志で反応し、ラジカル成長反応が停止するため、高分子量重合物が得にくい。高分子量の重合物を得ためにはラジカル開始剤の添加量は少ない方がよいが、硬化時間が長くなったり、硬化不足になったりする。これ

ら不都合な点を解消するための方法として光増感剤の添加は非常に有効である。光増感剤として有機顔料の添加が有効であるが、前記の添加量の範囲より少なくとも、また多すぎても有機顔料と有機カチオン性色素化合物との相互作用、また有機顔料と光酸発生剤との相互作用による光増感効果が得られない。この相互作用には光酸発生剤は前記したように0.005重量部以上とする必要があり、また5重量部を越えてもラジカルの発生量が多過ぎるため停止反応が起こりやすくなるために重合物の分子量が上がらない。

【0017】本発明の光重合性組成物には必要に応じて塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリエステル樹脂、ゴム成分、タッキファイヤー、染料、顔料、フィラー(タルク、シリカゲル、アルミナ、炭酸カルシウムなど)紫外線吸収剤、酸化防止剤、増粘剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤、ツヤ消し剤、溶剤などを添加することができる。

【0018】本発明の光重合性組成物は、スクリーン印刷、平板印刷、凸版印刷、金属表面加工、インク、塗料、接着剤、充填剤などの用途に使用できる。本発明の光重合性組成物は、可視光または近赤外線領域の光を照射すれば高感度に硬化するため、光源としては、白熱球、ハロゲン球、キセノン球、クリプトン球、蛍光灯、LED、太陽光などがいずれも使用可能である。光強度や照射時間は、組成物塗布部の光透過度、光感度、厚みなどを考慮して実験的に決定される。本組成物は、硬化に際して光重合反応に多く用いられる紫外線を用いないので、工数・設備および保安対策が軽微ですむ利点を有する。

【0019】次に本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。下記の実施例で用いる成分の名称と内容を以下に示す。

有機カチオン性色素化合物(構造式は表1を参照):
クリスタルバイオレット(パーシックバイオレット3);構造式は表1のD12 [$\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$]を参照

1, 1, 5, 5-テトラキスー(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウムパラトルエンスルホン酸; 構造式は表1のD10を参照

【0020】有機顔料(構造式は表2を参照):
 ピグメントバイオレット23(カルバゾールバイオレット、ジオキサジン顔料); 構造式は表2の(14)を参照
 ピグメントバイオレット37(ジオキサジン顔料); 構造式は表2の(15)を参照
 ピグメントブルー60(インダントロンブルー、スレン顔料); 構造式は表2の(5)を参照
 ピグメントレッド202(ジクロロキナクリドンマゼンタ、キナクリドン顔料); 構造式は表2の(18)を参照
 ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー、インジゴ顔料); 構造式は表2の(8)を参照

(実施例1)

| 成分 | 配合量(重量部) |
|--|----------|
| エポキシオリゴマー(SP-1529X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| テトラヒドロフルフルリアクリレート | 5 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキスー(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウムパラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントバイオレット23 | 0.004 |

【0024】

(実施例2)

| 成分 | 配合量(重量部) |
|--|----------|
| エポキシオリゴマー(SP-1529X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| テトラヒドロフルフルリアクリレート | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキスー(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウムパラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントバイオレット23 | 0.002 |

【0025】

(実施例3)

| 成分 | 配合量(重量部) |
|----------------------------------|----------|
| エポキシオリゴマー(SP-1529X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| テトラヒドロフルフルリアクリレート | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキスー(4-ジエチルアミノフェニル) | |

【0021】紫外線吸収剤: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾール

鋼板: ボンデ鋼板(新日本製鐵社製、以下「ボンデ鋼板」と記す)

光源: ハロゲン電球 YB18564、100V500WH、波長370~900nm(松下電工社製、以下「ハロゲンランプ」と記す)

【0022】

10 【実施例】下記の組成物をボンデ鋼板上に70mm×50mmの面積に厚さ約0.2mmになるように塗布し、これに10cmの距離から光を照射し、表面タックがなくなるまでの時間を測定した。結果を表3に示す。

【0023】

| | |
|--|-------|
| 13 | 14 |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントバイオレット23 | 0.004 |
| 2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ- <i>t</i> -アミルフェニル)- | |
| ベンゾトリアゾール | 1 |

【0026】

(実施例4)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|--|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1529X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラ <i>n</i> -ブチルアンモニウム <i>n</i> -ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントバイオレット37 | 0.004 |

【0027】

(実施例5)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|--|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| アクリロイルモルホリン | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラ <i>n</i> -ブチルアンモニウム <i>n</i> -ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントブルー60 | 0.005 |

【0028】

(実施例6)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|--|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| アクリロイルモルホリン | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0.13 |
| テトラ <i>n</i> -ブチルアンモニウム <i>n</i> -ブチルトリフェニルホウ素 | 0.4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0.1 |
| ピグメントレッド202 | 0.01 |

【0029】

(実施例7)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|----------------------|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| アクリロイルモルホリン | 5 |

| 15 | 16 |
|-----------------------------------|-------|
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0. 13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0. 4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0. 1 |
| ピグメントレッド88 | 0. 01 |

【0030】

(比較例1)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|-----------------------------------|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0. 13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0. 4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0. 1 |

【0031】

(比較例2)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|-----------------------------------|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| アクリロイルモルホリン | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0. 13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0. 4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0. 1 |
| クリスタルバイオレット | 0. 1 |

【0032】

(比較例3)

| 成分 | 配合量 (重量部) |
|-----------------------------------|-----------|
| エポキシオリゴマー (SP-1509X) | 50 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 50 |
| イソボルニルアクリレート | 5 |
| アクリロイルモルホリン | 5 |
| 2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン | 2 |
| 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド | 0. 13 |
| テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 | 0. 4 |
| 1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) | |
| ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸 | 0. 1 |
| クリスタルバイオレット | 0. 01 |

【0033】上記した実施例1～7及び比較例1～3の組成物についてタック解消時間を測定した。タック解消時間とは組成物を塗装後ベタつきがなくなる迄の時間で、この時間が短い程光重合の硬化が早いことを示す。

測定結果を以下に示す。

【0034】

【表3】

| | 組成物のタック解消に要する光照射時間 | |
|-------|--------------------|-------------|
| | 組成物中の有機顔料 | タック解消時間 (秒) |
| 実施例 1 | ピグメントバイオレット 2 3 | 1 5 0 |
| 実施例 2 | ピグメントバイオレット 2 3 | 2 4 0 |
| 実施例 3 | ピグメントバイオレット 2 3 | 1 5 0 |
| 実施例 4 | ピグメントバイオレット 3 7 | 1 8 0 |
| 実施例 5 | ピグメントブルー 6 0 | 1 8 0 |
| 実施例 6 | ピグメントレッド 2 0 2 | 1 8 0 |
| 実施例 7 | ピグメントレッド 8 8 | 2 0 0 |
| 比較例 1 | なし | 4 2 0 |
| 比較例 2 | クリスタルバイオレット | 3 6 0 |
| 比較例 3 | クリスタルバイオレット | 4 2 0 |

【0035】実施例 1～7 は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマー、可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物、ラジカル開始剤として有機ホウ素化合物、光酸発生剤および光増感剤として特定の有機顔料からなる光重合性組成物であり、比較例 1～3 は、有機顔料を含まない組成物および有機顔料の代わりに可視領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物を含む組成物である。表 3 の結果は、これらのいずれの実施例においても、比較例 1 の有機顔料無添加の組成物のタック解消時間（420 秒間）に比べ著しくタック解消時間が短縮されていることを示している（150～200 秒間）。

【0036】また、実施例 3 は紫外線吸収剤を添加した組成物であるが、実施例 1 と同じタック解消時間であり、紫外線吸収剤の影響を全く受けずに高感度に重合することを示している。比較例 2 と 3 は有機顔料の代わりに有機カチオン性色素を添加した組成物であるが、有機顔料の添加量と同程度の添加量ではタック解消時間は全く短縮されず、また 10 倍以上添加してもタック解消時間が短縮されず、光増感作用は見られなかった。この結果は、有機顔料と有機カチオン性色素が共存していることにより光増感作用が発現し、有機カチオン性色素が光

反応と共に消色あるいは淡色した後も有機顔料を介して光を継続的に効率よく吸収でき、有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、また光酸発生剤を効率良く分解してカルボン酸に変換することにより有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するためタック解消時間が短縮したことを示している。

【0037】

【表 1】

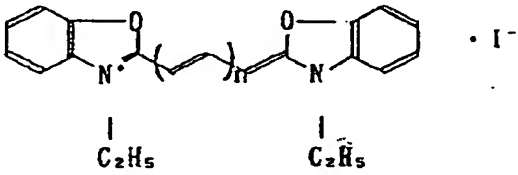
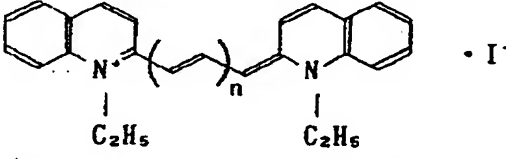
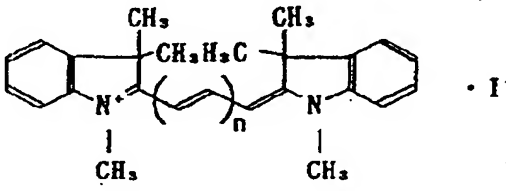
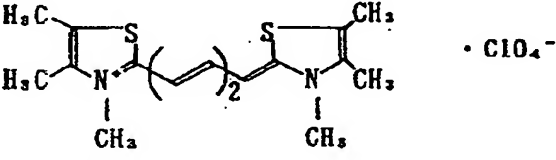

【0038】

【表 2】

【0039】

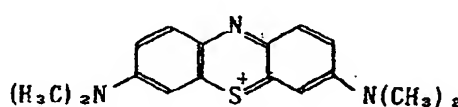
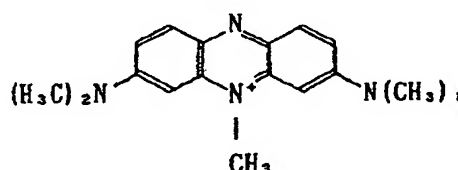
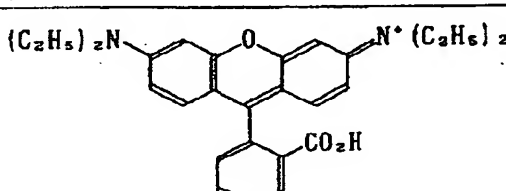
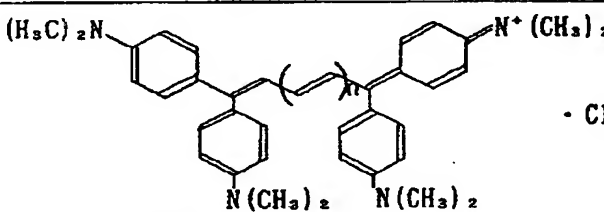
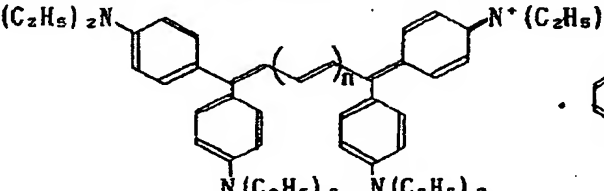
【発明の効果】本発明の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基 1 つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマー、可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物、ラジカル開始剤として有機ホウ素化合物、光酸発生剤および光増感剤として有機顔料を含み、可視から近赤外の領域の光で高感度に重合しうる新規な光重合性組成物であるので短時間の光照射により組成物をタックなしに重合させることができる。また、本発明の光重合性組成物は光重合性であっても紫外線を用いないので組成物に紫外線吸収剤が含まれていても高感度に重合することができる。

【表 1】

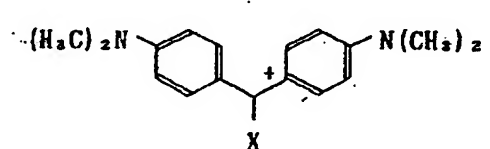
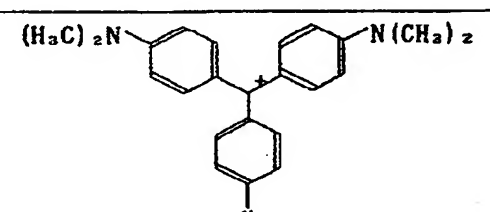
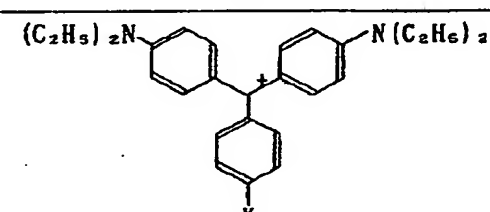
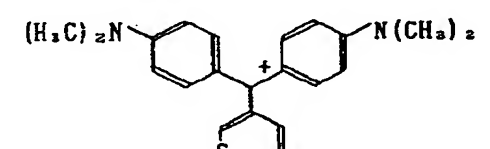
| 記号 | 構造式 | λ_{max} (nm) |
|-----|--|--|
| D 1 |  | $n=1$ 479 $n=2$ 582 $n=3$ 695 |
| D 2 |  | $n=3$ 818 |
| D 3 |  | $n=1$ 512 $n=2$ 641 $n=3$ 741 |
| D 4 |  | 645 |
| D 5 |  | $n=0$ 610 $n=1$ 693 $n=2$ 790 $n=3$ 883 |

【表1】

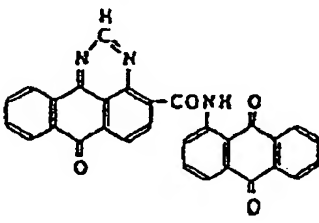
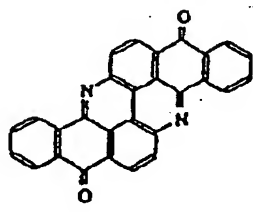
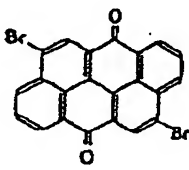
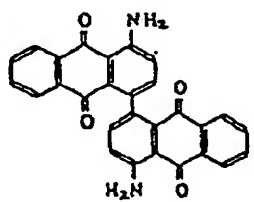
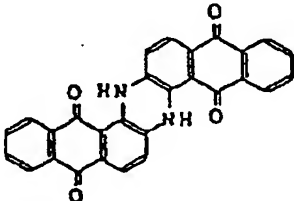
(つづき)

| 記号 | 構造式 | λ_{\max} (nm) |
|------|--|-------------------------------|
| D 6 |  | 655 |
| D 7 |  | 521 |
| D 8 |  | 555 |
| D 9 |  | n=0 740 n=1 810 n=2 911 |
| D 10 |  | n=1 820 |

【表1】

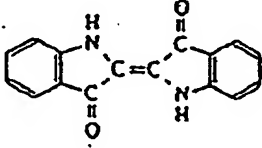
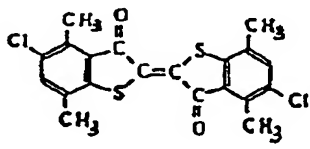
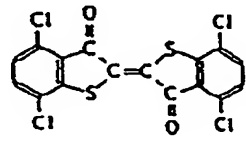
| 記号 | 構造式 | λ_{max} (nm) |
|------|---|---|
| D 11 |  $\cdot Cl^{-}$ | $X=CH_3$ 606 $X=NH_2$ 433 $X=F$ 588 $X=CN$ 716 $X=Br$ 630 |
| D 12 |  $\cdot Cl^{-}$ | $X=OH$ 603 $X=CN$ 643 $X=OCH_3$ 608 $X=N(CH_3)_2$ 590 |
| D 13 |  $\cdot Cl^{-}$ | $X=CH_3$ 625 $X=OCH_3$ 616 $X=Cl$ 639 $X=CF_3$ 643 |
| D 14 |  $\cdot Cl^{-}$ | 617 |

【表2】

| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|-----|-------------------|---|-------------|---|
| (1) | アントラピリミジン イエロー |  | 緑 み 黄 | Pig. Yellow 108 Vat Yellow 20 C. I. 68420 |
| (2) | フラバントロン イエロー |  | 赤 み 黄 | Pig. Yellow 24 Vat Yellow 1 C. I. 70600 |
| (3) | アントアントロン オレンジ |  | 黄 み 赤 | Pig. Red 168 Vat Orange 3 C. I. 59300 |
| (4) | ジアントラキノニル レッド |  | 赤 | Pig. Red 177 C. I. 65300 |
| (5) | インダントロン ブルー |  | 青 | Pig. Blue 60 Vat Blue 4 C. I. 69800 |

【表2】

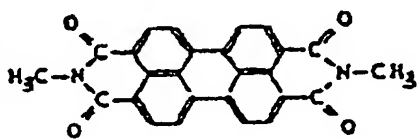
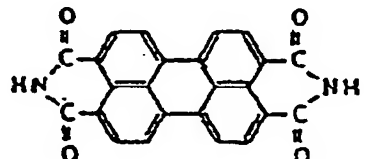
27
(つづき)
インジゴ顔料

| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|-----|----------------|--|-------------|---|
| (6) | インジゴブルー |  | 青 | Pig. Blue 66 Vat Blue 1 C. I. 73000 |
| (7) | チオインジゴ マゼンタ |  | 赤 紫 | Pig. Violet 38 Vat Violet 3 C. I. 70600 |
| (8) | チオインジゴ オルドー |  | 赤 み 紫 | Pig. Red 88 C. I. 73312 |

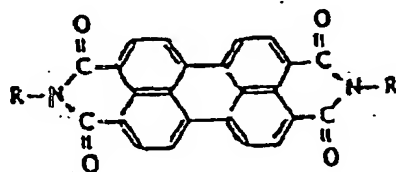
【表2】

29
(つづき)

ペリレン顔料

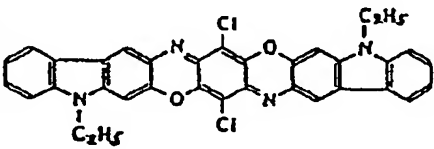
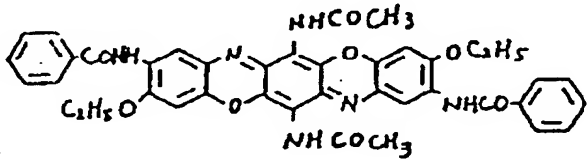
| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|------|------------|--|-----|---|
| (9) | ペリレンパーミオン | $R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5$ | 赤 | Pig. Red 123 C. I. 71145 |
| (10) | ペリレンレッド BL | $R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \text{---}$ | 赤 | Pig. Red 149 C. I. 71137 |
| (11) | ペリレンマルーン |  | 暗い赤 | Pig. Red 179 Vat Red 23 C. I. 71130 |
| (12) | ペリレンレッド | $R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ | 赤 | Pig. Red 178 C. I. 71155 |
| (13) | ペリレンバイオレット |  | 赤み紫 | Pig. Violet 29 C. I. 71129 |

(9), (10), (12) は下記の構造式で夫々のRは上記に示す。



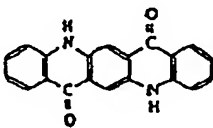
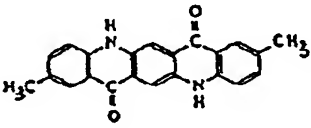
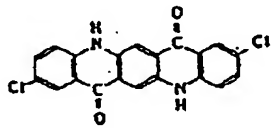
【表2】

31
(つづき)
ジオキサジン顔料

| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|------|------------------|--|-------------|-------------------------------|
| (14) | カルバゾール バイオレット |  | 紫 | Pig. Violet 23 C. I. 51319 |
| (15) | |  | 赤 み 紫 | Pig. Violet 37 |

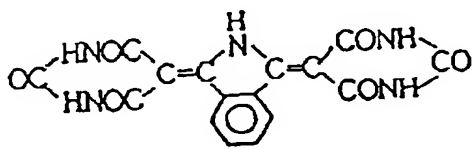
【表2】

(つづき)
キナクリドン顔料

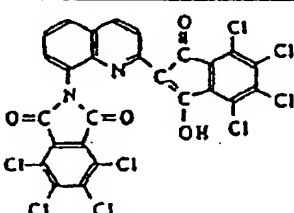
| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|------|--------------------|---|--------|-------------------------------|
| (16) | 無置換 キナクリドン |  | 赤 紫 | Pig. Violet 19 C. I. 73900 |
| (17) | キナクリドンマゼンタ |  | 赤 紫 | Pig. Red 122 C. I. 73915 |
| (18) | ジクロロキナクリドン マゼンタ |  | 赤 紫 | Pig. Red 202 |

【表2】

33
(つづき)
メチン・アゾメチン顔料

| 番号 | 構 造 式 | 色 | カラーインデックス |
|------|---|---|-----------------|
| (19) |  | 黄 | Pig. Yellow 139 |

フタロン顔料

| 番号 | 一般名 | 構 造 式 | 色 | カラーインデックス |
|------|----------|---|-------------|-----------------|
| (20) | キノフクロイロ- |  | 緑 み 黄 | Pig. Yellow 138 |

【表2】

35
(つづき)
イソインドリノン顔料

| 番号 | 一般名 | 構造式 | 色 | カラーインデックス |
|------|--------------------|-----|-------------|-------------------------------|
| (21) | イソインドリノン イエロー-G | | 緑 み 黄 | Pig. Yellow 109 |
| (22) | イソインドリノン イエロー-R | | 赤 み 黄 | Pig. Yellow 110 C.I. 56280 |
| (23) | イソインドリノン オレンジ | | 橙 | Pig. Orange 61 |
| (24) | イソインドリノン イエロー | | 緑 み 黄 | Pig. Yellow 173 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 D 4/00

5/00

C 0 9 J 4/00

識別記号

F I

C 0 9 D 4/00

5/00

C 0 9 J 4/00

C